

**BEST AVAILABLE COPY****PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2000-188238

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

(21)Application number : 10-362649

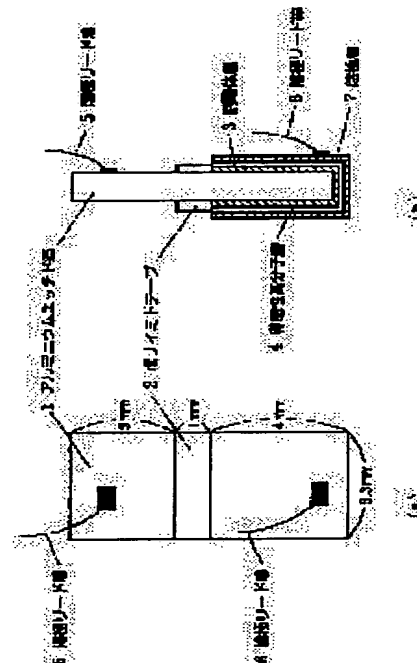
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 21.12.1998

(72)Inventor : AKAMI KENJI  
KUDO YASUO  
MATSUKA YASUE**(54) CAPACITOR AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid electrolytic capacitor excellent in capacitor characteristics while decreasing the number of times of polymerization by providing a conductive polymer layer in which polyethylene dioxythiophene and polypyrrole are compounded in at least one dielectric layer.

**SOLUTION:** A polyethylene dioxythiophene layer is formed on the dielectric layer 3 of an aluminum etched foil 1. The thiophene layer is then touched to a pyrrole monomer solution to form a conductive polymer layer where polypyrrole and a polyethylene dioxythiophene layer are compounded through chemical polymerization reaction. Subsequently, it is cleaned and dried and polymerization including a series of processes from immersion coating to drying is repeated until the conductive polymer layer 4 has a specified thickness. Thereafter, a cathode layer 7 is formed on the conductive polymer layer 4, a cathode lead wire 6 is fixed thereto and followed by epoxy resing packaging and aging thus completing a large number of capacitors.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

24.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-188238

(P2000-188238A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 G 9/028

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02

テマコード\* (参考)

3 3 1 G

3 3 1 H

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-362649

(22) 出願日 平成10年12月21日 (1998. 12. 21)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 赤見 研二

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 工藤 康夫

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(72) 発明者 松家 安恵

神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1

号 松下技研株式会社内

(74) 代理人 100097445

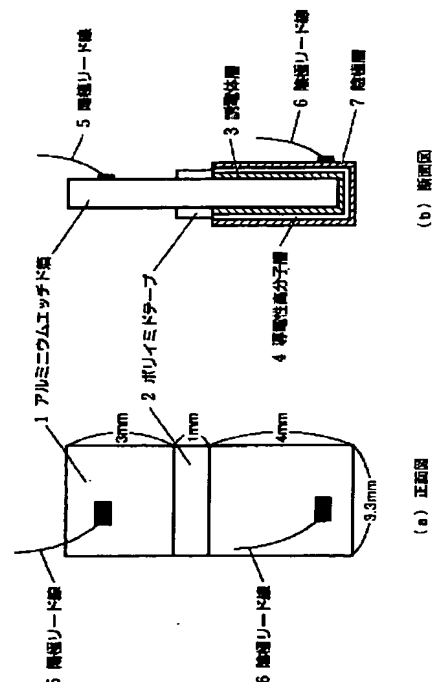
弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 コンデンサ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリエチレンジオキシチオフエンとポリピロールとが複合化された導電性高分子層を備えたコンデンサで、コンデンサ特性に優れ、重合回数を低減できるコンデンサの製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 3, 4-エチレンジオキシチオフエンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を誘電体層の少なくとも一方に塗布し、化学重合反応によりポリエチレンジオキシチオフエン層を形成した後、そのポリエチレンジオキシチオフエン層にピロールモノマー溶液を接触させ、ポリエチレンジオキシチオフエン層中の酸化剤とピロールモノマーとの化学重合反応により形成されたポリピロールと、ポリエチレンジオキシチオフエン層とが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合回数で、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェンとポリピロールとが複合化された導電性高分子層を備えたコンデンサ。

【請求項2】 3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を用意する工程と、

誘電体層を用意する工程と、

前記誘電体層の少なくとも一方に前記混合溶液を塗布し、前記3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと前記酸化剤との化学重合反応により、前記誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成する工程と、

ピロールモノマーそのもの、あるいは溶媒と混合したピロールモノマー溶液を用意する工程と、

前記ポリエチレンジオキシチオフェン層に前記ピロールモノマー溶液を接触させ、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層中の前記酸化剤と前記ピロールモノマーとの化学重合反応により形成されたポリピロールと、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層とが複合化された導電性高分子層を形成する工程とを有するコンデンサの製造方法。

【請求項3】 誘電体層が、弁金属の酸化物である請求項1記載のコンデンサ。

【請求項4】 弁金属が、アルミニウムである請求項1記載のコンデンサ。

【請求項5】 誘電体層が、高分子膜である請求項1記載のコンデンサ。

【請求項6】 高分子膜がポリイミド膜である請求項4記載のコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンデンサ特性の優れた小型大容量コンデンサの製造方法に関し、誘電体層の少なくとも一方の表面に、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリピロールとが複合化された導電性高分子層を備えたコンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電気機器のデジタル化に伴って、コンデンサについても小型大容量で高周波領域でのインピーダンスの低いものが要求されている。

【0003】従来、コンデンサの電解質に電気伝導度の高い導電性高分子を用いて、高周波領域でのインピーダンスを低くしたコンデンサが多く提案されている。

【0004】誘電体皮膜を設けたアルミニウムに3, 4-エチレンジオキシチオフェンを繰り返し単位としp-トルエンスルホン酸アニオンをドーパントとして含む導電性高分子を化学重合により形成したコンデンサが提案されている（特開平2-15611号公報）。

【0005】3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した溶液を、酸化が施されたアルミニウム電極に塗布し、次いで室温あるいは加熱して溶媒を除去し、化学重合反応により導電性高分子層を形成し、次いで水を用いて導電性高分子層から過剰な酸化剤を洗い去り、最後に乾燥させてコンデンサを得る製造方法が記述されている。

【0006】また、3, 4-エチレンジオキシチオフェンと酸化剤とを混合した混合溶液を、陽極電極箔と陰極電極箔とをガラスペーパーからなるセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に含浸し、セパレータに浸透した混合溶液中の化学重合反応により生成したポリエチレンジオキシチオフェンを電解質層としてセパレータで保持した固体電解コンデンサが提案されている（特開平9-293639号公報）。

【0007】酸化剤にはp-トルエンスルホン酸第二鉄を、溶媒にはエチレングリコールを用い、混合溶液を含浸したコンデンサ素子を、25℃ないし100℃の温度に放置して、化学重合反応によりポリエチレンジオキシチオフェンからなる導電性高分子層を生成させ、次いで水、有機溶媒等を用いて洗浄し、最後に乾燥させてコンデンサを得る製造方法が記述されている。

【0008】また、エッチドアルミ箔上に電着ポリイミド薄膜からなる誘電体を形成した後、化学重合及び電解重合により、順次導電性高分子層を形成して電極とする大容量フィルムコンデンサが提案されている（電気化学会第58回大会講演要旨集251～252頁（1991年））。

【0009】

30 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、コンデンサ素子に3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を塗布、あるいは含浸し、溶媒の蒸発と化学重合反応を同時に進行させて導電性高分子層を形成する製造方法は、形成された導電性高分子層中に過剰な酸化剤が残る。

【0010】その過剰な酸化剤を洗浄により十分取り除かない場合には、高温・高湿度下にさらしたときに容量の減少や、損失、インピーダンス、漏れ電流の増加が生じ、特性が劣化してしまうので、洗浄により取り除く必要がある。

40 【0011】過剰な酸化剤を洗浄によって取り除いた場合、酸化剤が除去された部分には空洞が生じ、緻密な導電性高分子層が得られないために、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性が得られないという課題を抱えていた。また、ある程度のコンデンサ特性を得るためには、重合回数が多くなるという課題を抱えていた。

50 【0012】本発明は、上記従来技術の課題を解決するもので、コンデンサ特性に優れた固体電解コンデンサを得ることと、重合回数を低減できる製造方法を提供する

ことを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するもので、本発明のコンデンサは、誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェンとポリピロールとが複合化された導電性高分子層を備えた構成である。

【0014】また、本発明のコンデンサの製造方法は、3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を用意する工程と、誘電体層を用意する工程と、前記誘電体層の少なくとも一方に前記混合溶液を塗布し、前記3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと前記酸化剤との化学重合反応により、前記誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成する工程と、ピロールモノマーそのもの、あるいは溶媒と混合したピロールモノマー溶液を用意する工程と、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層に前記ピロールモノマー溶液を接触させ、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層中の前記酸化剤と前記ピロールモノマーとの化学重合反応により形成されたポリピロールと、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層とが複合化された導電性高分子層を形成する工程とを有する構成である。

【0015】本発明は、3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を誘電体層の少なくとも一方に塗布し、3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤との化学重合反応により、誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後、ポリエチレンジオキシチオフェン層にピロールモノマー溶液を接触させる。

(ピロールモノマーは、有機溶剤と同様に酸化剤を溶解する能力がある。)ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の溶解と、その溶解された酸化剤とピロールモノマーとの化学重合反応を同時に進行させてポリピロールを形成し、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールが複合化された導電性高分子層を形成する。

【0016】ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の部位あるいはその近傍にポリピロールが形成され、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合回数で、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサが得られる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1記載の発明は、誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェンとポリピロールとが複合化された導電性高分子層を備えたコンデンサである。

【0018】誘電体層が弁金属の酸化皮膜で構成されるコンデンサでは、導電性高分子層は陰極を兼ねた電解質

として機能し、一方それが高分子薄膜で構成されるフィルムコンデンサでは、単純な電極として機能する。

【0019】本発明の請求項2記載の発明は、3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を用意する工程と、誘電体層を用意する工程と、前記誘電体層の少なくとも一方に前記混合溶液を塗布し、前記3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと前記酸化剤との化学重合反応により、前記誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成する工程と、ピロールモノマーそのもの、あるいは溶媒と混合したピロールモノマー溶液を用意する工程と、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層に前記ピロールモノマー溶液を接触させ、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層中の前記酸化剤と前記ピロールモノマーとの化学重合反応により形成されたポリピロールと、前記ポリエチレンジオキシチオフェン層とが複合化された導電性高分子層を形成する工程とを有するコンデンサの製造方法としたものであり、3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤を溶媒により溶解した混合溶液を誘電体層の少なくとも一方に塗布し、3, 4-エチレンジオキシチオフェンモノマーと酸化剤との化学重合反応により、誘電体層の少なくとも一方にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後、ポリエチレンジオキシチオフェン層にピロールモノマー溶液を接触させ、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の溶解と化学重合反応を同時に進行させてポリピロールを形成し、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールが複合化された導電性高分子層を形成する。

【0020】ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の部位あるいはその近傍にポリピロールが形成され、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合回数で、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサが実現できる。

【0021】ここで、酸化剤には、アルキルベンゼンスルホン酸第二鉄、ナフタレンスルホン酸第二鉄、アルキルナフタレンスルホン酸第二鉄、アントラキノンスルホン酸第二鉄、及びそれらの混合物等があげられるが、好適にはナフタレンスルホン酸第二鉄が用いられる。

【0022】また、混合溶液に用いる溶媒には、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、及びそれらの混合物等があげられるが、好適にはエタノールが用いられる。

【0023】また、混合溶液を塗布する工程としては、刷毛塗り、浸漬塗布、滴下塗布、スプレー塗布等があげられるが、好適には浸漬塗布が用いられる。

【0024】また、ピロールモノマー溶液の溶媒には、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、及びそれらの混合物等があげられるが、好適に

はエタノールが用いられる。

【0025】また、請求項3記載のように、誘電体層が、弁金属の酸化物であってもよい。また、請求項4記載のように、弁金属としてアルミニウムが用いられる。

【0026】また、請求項5記載のように、誘電体層を、高分子膜で構成することもできる。

【0027】また、請求項6記載のように、高分子膜をポリイミド膜で構成することができる。

【0028】以下、本発明の各実施の形態について詳細に説明する。

(実施の形態1) 以下、本発明の第1の実施の形態について図1をもとに説明する。

【0029】縦8mm×横3.3mmのアルミニウムエッチド箔1を、4mmと3mmの部分に仕切るように、両面に渡って、幅1mmのポリイミドテープ2を貼付けた。

【0030】次に、アルミニウムエッチド箔1の3mm×3.3mmの部分に陽極リード線5を取り付け、アルミニウムエッチド箔1の4mm×3.3mmの部分で、70℃の3%アジピン酸アンモニウム水溶液を用い、まず10mV/secの速度で0から10Vまで上げ、続けて10Vの定電圧を40分間印加し、陽極酸化により誘電体層3を形成した。そして、脱イオン水の流水により10分洗浄してから、105℃で5分乾燥を行った。この構成をコンデンサと見立て、化成液中の容量を測定したところ、18μFであった。

【0031】遷移金属塩のナフタレンスルホン酸第二鉄からなる酸化剤を、溶媒の水5.2重量%とエタノール57.65重量%で溶解させたナフタレンスルホン酸第二鉄溶液を用意した。次に、溶媒のエタノール7.5gの中に、前記ナフタレンスルホン酸第二鉄溶液3gを入れて混合した。さらに、チオフェン誘導体モノマーである3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマー0.24gを混ぜ合わせてから攪拌して混合溶液を用意した。

【0032】混合溶液の中にアルミニウムエッチド箔1の誘電体層3が設けられた部分を1分浸漬してから引き\*

\*上げ、120℃のオープン中に入れて20分放置した。

加熱によって溶媒が速やかに蒸発し、化学重合反応が進行して誘電体層3の上にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した。

【0033】次に、溶媒にエタノールを用いて、50重量%のピロールモノマー溶液を用意した。そのピロールモノマー溶液の中にアルミニウムエッチド箔1のポリエチレンジオキシチオフェン層が設けられた部分を浸漬し、ポリエチレンジオキシチオフェン層にピロールモノマー溶液を接触させた状態で15分放置した。ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤とピロールモノマーとの化学重合反応により、酸化剤の部位あるいはその近傍にポリピロールが形成され、ポリピロールとポリエチレンジオキシチオフェン層とが複合化された導電性高分子層4を形成した。

【0034】次に、有機溶剤のエタノールの中にアルミニウムエッチド箔1を10分浸漬して洗浄を行った。続けて脱イオン水の中にアルミニウムエッチド箔1を10分浸漬して洗浄を行った。そして、オープン中に入れて105℃で5分乾燥した。

【0035】導電性高分子層4が所定の厚さになるまで、浸漬塗布から乾燥までの一連の工程である重合回数を10回繰り返した。

【0036】導電性高分子層4形成の後、その上に、カーボン層と銀ペイント層で陰極層7を形成すると共に、その上に陰極リード線6を取り付けた。

【0037】さらに、エポキシ樹脂を用いて外装してから、エージング処理を行い、合計で10個のコンデンサを完成させた。

【0038】これら10個のコンデンサについて、1kHzにおける容量、損失係数、及び400kHzにおけるインピーダンスを各々測定した。それらの平均値を以下の(表1)に示した。

【0039】

【表1】

	容量 (μF)	損失 (%)	インピーダンス (mΩ)
実施の形態1	16.5	1.6	21
比較例1	13.8	4.3	57
比較例2	15.2	2.9	36
実施の形態2	0.019	1.0	14
実施の形態3	198.8	5.9	12
比較例3	175.0	11.1	45

【0040】本実施の形態によれば、誘電体層の上にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後、ポリエチレンジオキシチオフェン層にピロールモノマー溶液を

接触させ、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の溶解と化学重合反応を同時に進行させてポリピロールを形成し、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリ

ビロールが複合化された導電性高分子層を形成する。ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の部位あるいはその近傍にポリビロールが形成され、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリビロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、(表1)に示すように、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得ることができる。

【0041】(比較例1) 比較例1として、ポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後に、ビロールモノマー溶液を接触させて、ポリビロールとポリエチレンジオキシチオフェン層とを複合化する処理を施さないで、ポリエチレンジオキシチオフェン層を導電性高分子層に変更した以外、実施の形態1と同様の操作でコンデンサを作製した。

【0042】特性を測定した結果を前述の(表1)に示す。比較例1では、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤が、有機溶剤と脱イオン水による洗浄により取り除かれたところに空洞が生じるために、緻密な導電性高分子層が得られ難い。そのため、(表1)に示すように、優れたコンデンサ特性が得られないことが分かった。

【0043】(比較例2) 比較例2として、ポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後に、ビロールモノマー溶液を接触させて、ポリビロールとポリエチレンジオキシチオフェン層とを複合化する処理を施さないで、ポリエチレンジオキシチオフェン層を導電性高分子層とし、それと重合回数を15回繰り返すように変更した以外、実施の形態1と同様の操作でコンデンサを作製した。

【0044】特性を測定した結果を前述の(表1)に示す。比較例2では、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤が、有機溶剤と脱イオン水による洗浄により取り除かれたところに空洞が生じるために、緻密な導電性高分子層が得られ難い。そのため、重合回数を多くしても、(表1)に示すように、本発明の導電性高分子層がポリエチレンジオキシチオフェン層とポリビロールで複合化されたものに比べると、コンデンサ特性が及ばないことが分かった。

【0045】この(表1)における比較例1と2、及び実施の形態1との比較から明らかなように、実施の形態1では、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリビロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合回数で、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得られたことが判明した。

【0046】(実施の形態2) 20mm×20mmのアルミニウム箔に、実施の形態1のように、酸化皮膜からなる誘電体層を形成するのではなく、スピンコートによ

り、厚さ0.5μmのポリイミド薄膜を形成し、そのポリイミド薄膜からなる誘電体層を形成した以外、実施の形態1と同様の条件で、計10個のコンデンサを作製した。実施の形態1と同様の特性評価を行い、それらの平均値を(表1)に示した。

【0047】なお、ここで得られた容量は、容量達成率が91%であった。本実施の形態によれば、誘電体層の上にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後、ポリエチレンジオキシチオフェン層にビロールモノマー溶液を接触させ、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の溶解と化学重合反応を同時に進行させてポリビロールを形成し、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリビロールが複合化された導電性高分子層を形成する。ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の部位あるいはその近傍にポリビロールが形成され、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリビロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合回数で、(表1)に示すように、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得ることができる。

【0048】(実施の形態3) 以下、本発明の第3の実施の形態について図2をもとに説明する。

【0049】陽極電極箔11には、アルミニウムエッチド箔12の両面に陽極酸化によって誘電体層13が設けられたものを、幅2.3mm、長さ15.4mmの大きさに切断して用いた。また、陰極電極箔14には、幅2.3mm、長さ180mmのアルミニウムエッチド箔を用いた。

【0050】次に、陽極電極箔11及び陰極電極箔14を、厚さ40μmのマニラ紙からなるセパレータ15を介して巻回し、巻き止めテープ16により止めて、コンデンサ素子17を得る。ここで用いた巻回したコンデンサ素子17の外形寸法は、直径が約7mm、端面上部18と端面下部19の両端面間の寸法が3.4mmのものである。なお、陽極電極箔11、陰極電極箔14には、予め陽極リード線20と陰極リード線21が電気的に接続されており、端面上部18から突出している。

【0051】次に、陽極電極箔11を形成したときの切断面に陽極酸化処理を施した。陽極リード線20を支持して、コンデンサ素子17を70℃の3%アジピン酸アンモニウム水溶液の中に浸漬させた。まず10mV/secの速度で0から14Vまで上げ、続けて14Vの定電圧を10分間印加し、陽極酸化により切断面に誘電体層を形成した。そして、脱イオン水の流水により10分洗浄してから、105℃で5分乾燥を行った。この構成をコンデンサと見立て、化成液中の容量を測定したところ、220μFであった。

【0052】遷移金属塩のナフタレンスルホン酸第二鉄からなる酸化剤を、溶媒の水5.2重量%とエタノール

57. 65重量%で溶解させたナフタレンスルホン酸第二鉄溶液を用意した。また、遷移金属塩のトリイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄からなる酸化剤を、エタノール60重量%で溶解させたトリイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄溶液を用意した。次に、エタノール6.45gの中に、前記ナフタレンスルホン酸第二鉄溶液0.9gと前記トリイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄溶液2.55gを入れて混合した。さらに、3,4-エチレンジオキシチオフェンモノマー0.22gを混ぜ合わせてから攪拌して混合溶液を用意した。

【0053】混合溶液の中にコンデンサ素子17を2分浸漬して含浸させてから引き上げ、130℃のオーブンに入れて20分放置した。加熱によって溶媒が速やかに蒸発し、化学重合反応が進行してコンデンサ素子17の内部にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した。

【0054】次に、溶媒で希釈しないピロールモノマー溶液を用意した。そのピロールモノマー溶液の中にコンデンサ素子17を浸漬して、ポリエチレンジオキシチオフェン層にピロールモノマー溶液を接触させた状態で30分放置した。ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤とピロールモノマーとの化学重合反応により、酸化剤の部位あるいはその近傍にポリピロールが形成され、ポリピロールとポリエチレンジオキシチオフェン層とが複合化された導電性高分子層22を形成した。

【0055】次に、有機溶剤のエタノールの中にコンデンサ素子17を15分浸漬して洗浄を行った。続けて脱イオン水の中にコンデンサ素子17を15分浸漬して洗浄を行った。そして、オーブン中に入れて120℃で30分乾燥した。

【0056】導電性高分子層22がコンデンサ素子17の内部に所定の量形成されるまで、浸漬塗布から乾燥までの一連の工程である重合回数を8回繰り返した。

【0057】導電性高分子層22形成の後、コンデンサ素子17を有底筒状のアルミニウムケースに収納し、その開口部をエポキシ樹脂により封口してから、エージング処理を行い、合計で10個のコンデンサを完成させた。

【0058】これら10個のコンデンサについて、1kHzにおける容量、損失係数、及び400kHzにおけるインピーダンスを各々測定した。それらの平均値を(表1)に示した。

【0059】本実施の形態によれば、コンデンサ素子の内部にポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後、ポリエチレンジオキシチオフェン層にピロールモノマー溶液を接触させ、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の溶解と化学重合反応を同時に進行させてポリピロールを形成し、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールが複合化された導電性高分子層を形

成する。ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤の部位あるいはその近傍にポリピロールが形成され、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、

(表1)に示すように、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得ることができる。

【0060】(比較例3)比較例3として、ポリエチレンジオキシチオフェン層を形成した後に、ピロールモノマー溶液を接触させて、ポリピロールとポリエチレンジオキシチオフェン層とを複合化する処理を施さないで、ポリエチレンジオキシチオフェン層を導電性高分子層に変更した以外、実施の形態3と同様の操作でコンデンサを作製した。

【0061】特性を測定した結果を前述の(表1)に示す。比較例3では、ポリエチレンジオキシチオフェン層中の酸化剤が、有機溶剤と脱イオン水による洗浄により取り除かれたところに空洞が生じるために、緻密な導電性高分子層が得られ難い。そのため、(表1)に示すように、優れたコンデンサ特性が得られないことが分かった。

【0062】この(表1)における比較例3と実施の形態3との比較から明らかなように、実施の形態3では、ポリエチレンジオキシチオフェン層とポリピロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合回数で、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得られたことが判明した。

【0063】なお、実施の形態2では、誘電体層となる高分子として、ポリイミドを用いる場合について述べたが、薄膜を形成できる高分子材料であればポリイミド以外のものを用いることもでき、本発明はその種類に限定されない。また、アルミニウム箔にスピンコートで誘電体層となるポリイミド薄膜を形成する場合について述べたが、アルミニウム箔表面に例えば電着で設けたポリイミドフィルムを誘電体層としたフィルムコンデンサの一方の電極としても適用することができ、本発明はその形成方法に限定されない。

【0064】なお実施の形態では、重合可能なモノマーとして、3,4-エチレンジオキシチオフェンを用いた場合についてのみ述べたが、その他の置換基を有する誘導体を用いることもできる。

【0065】なお、上記実施の形態では、弁金属がアルミニウムの場合についてのみ述べたが、その他タンタル、ジルコニウム、ニオブ、ハフニウム及びチタンさらにはそれらの金属間化合物等も使用可能である。

【0066】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリピロールとが複合化された緻密な導電性高分子層が得られるために、少ない重合



回数で、高い容量達成率、低い損失、高周波領域での低いインピーダンス等の優れたコンデンサ特性を有するコンデンサを得ることができるという有利な効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1におけるコンデンサの正面図と断面図

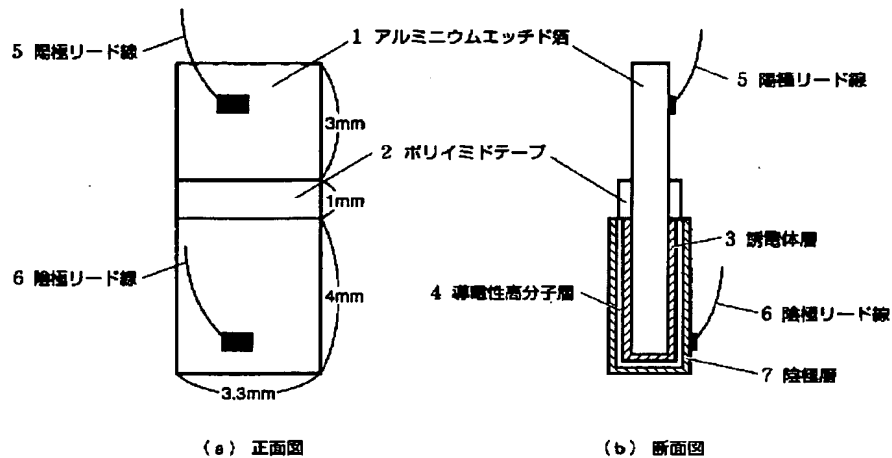
【図2】本発明の実施の形態3におけるコンデンサ素子の外観図と内部拡大図

【符号の説明】

1、12 アルミニウムエッチド箔  
2 ポリイミドテープ

\* 3、13 誘電体層  
4、22 導電性高分子層  
5、20 陽極リード線  
6、21 陰極リード線  
7 陰極層  
11 陽極電極箔  
14 陰極電極箔  
15 セパレータ  
16 巻き止めテープ  
10 17 コンデンサ素子  
18 端面上部  
\* 19 端面下部

【図1】



(a) コンデンサ素子外觀図

